

розпушенню пасивних шарів, що підвищить надійність допоміжного електрода сенсора кисню.

Список літератури: 1. Чвірук В.П., Ліночева О.В., Кушмирук А.І. та ін. Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 1999. – № 1. – С. 359 – 361. 2. Справочник химика. Том III. Л.: Химия. – 1964. – 1008 с.

Надійшла до редколегії 08.04.2008

УДК 621.35

М.В. ВЕДЬ, канд. техн. наук, **М.Д. САХНЕНКО**, докт. техн. наук,
В.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, **Т.О. НЕНАСТИНА**,
Т.М. БАЙРАЧНА, НТУ „ХПІ”,
С.Г. ЖЕЛАВСЬКИЙ, канд. техн. наук, ТОВ НТФ „НТБ”, м. Харків

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ СПЛАВАМИ d^{4-8} МЕТАЛІВ

Представлено результати дослідження кінетичних закономірностей електрохімічного формування подвійних сплавів на основі металів підгрупи заліза (Co, Ni) у нестационарних режимах. У якості легуючих елементів використані метали, схильні до утворення як адитивних по властивостях (Pd), так і синергетичних (W) сплавів. Виявлено особливості механізму сплавоутворення в умовах спряжених хімічних стадій за участю водню, що створює передумови до обґрунтування режимів синтезу функціональних покриттів. Встановлено рівень каталітичних властивостей нанесених сплавів у модельній електрохімічній реакції відновлення водню і їхньої корозійної стійкості.

The kinetic law research results of iron metal based (Co, Ni) binary alloy electrochemical formation in nonstationary modes are presented. As doping elements metals inclined to both additive (Pd) and synergistic (W) alloy creation are used. The alloy-forming mechanism characteristics in conditions of joining chemical involving hydrogen stage behavior are found out that afford ground for developed synthesis mode practical application to create functional coatings. The deposited alloy catalytic activity grades in model hydrogen reduction electrochemical reaction as well as their corrosion resistance are determined.

Останнім часом гальванохімічні технології все частіше використовують для отримання поліфункціональних металічних матеріалів і сплавів напередзаданого складу та структури [1]. Електроосадження сплавів, порівняно з металургійним способом, має значні переваги, пов'язані з можливостями: модифікування фізико-хімічних властивостей матеріалу у тонких поверхневих шарах за рахунок варіювання умов електролізу та складу електроліту;

отримання в єдиному технологічному процесі покриттів певного складу на підкладках різної природи та конфігурації. Тому розробка та удосконалення технологій осадження сплавів набуває актуальності та, з іншого боку, потребує дослідження механізму та кінетики процесів сплавоутворення. Крім того, використання сплавів d^{4-8} -елементів дозволяє знизити вміст або навіть повністю замінити благородні метали в каталітичних матеріалах, які широко застосовують у гетерогенних окисно-відновних реакціях як у газових, так і рідких середовищах [2, 3].

Методика досліджень. Механізм електроосадження сплавів Co – W, Ni – W и Ni – Pd на підкладки зі сталі Ст20 та X18H10T після їх формуючої обробки [4] досліджували методами лінійної та циклічної вольтамперометрії на потенціостаті IPC-PRO M при швидкостях розгортання потенціалу $s = 0,002 \dots 0,1$ В/с. Як фонові використовували 1 М розчин Na_2SO_4 (Co – W, Ni – W) або KCl (Ni – Pd), концентрації (моль/дм³) варіювали в інтервалі: солей сплавоутворюючих елементів 0,001...0,02; цитрату натрію 0,01...0,5; Na_2WO_4 0,001...0,01; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,05...0,5. Покриття Co – W наносили з цитратного (pH 6...7), Ni – W – з аміакатно-цитратного (pH 8) електролітів [5, 6] при температурах 333...353 К уніполярним імпульсним струмом частотою $f = 195 \dots 910$ Hz при шпаруватості $Q = 11 \dots 26$ в діапазоні амплітуд густин струму 5...30 А/дм². Покриття Ni – Pd отримували з полілігандного електроліту [7] на основі хлоридів паладію і нікелю, дифосфату калію та гідроксиду амонію (pH 9,5...10,5) при густинах струму 0,04... 4,5 А/дм².

Склад покриттів визначали з використанням портативного рентгенівського спектрометра «Спрут» та енерго-дисперсійного спектрометра INCA Energy 350. Функціональні властивості покриттів оцінювали за їх корозійною стійкістю та каталітичною активністю (густиною струму обміну j_{H}^0) в модельній реакції електролітичного виділення водню в 0,001 М розчині H_2SO_4 ($T = 298$ К). Останній попередньо деаерували аргоном високої чистоти протягом 30 хв. Потенціали вимірювали відносно гідраргірум-сульфатного електрода порівняння з наступним перерахунком на водневу шкалу.

Результати досліджень. Поляризаційні залежності виділення паладію та нікелю з дифосфатно-аміакатного електроліту вказують, що в певному інтервалі потенціалів можливо співосадження їх у сплав, оскільки відновлення паладію відбувається з надполяризацією, а нікелю – з депольаризацією. При низьких s на вольтамперограмі фіксується одна хвиля, якій відповідає зворотна, а при підвищенні $s \geq 0,005$ В/с візуалізується ще одна катодна хвиля при

більш позитивних потенціалах (різниця потенціалів хвиль $E_{\text{пк}}^1$ і $E_{\text{пк}}^2$ становить 0,6 В). Струм першої хвилі зростає при зміні співвідношення $c_{\text{Ni}}:c_{\text{Pd}}$ від 20 : 1 до 5 : 1, отже вона відповідає відновленню паладію, а друга – співосаду металів у сплав, що підтверджує незалежність парціальних реакцій відновлення металів. Значення характеристичних критеріїв (кількість лігандів x_L , порядок реакції p_i , добуток коефіцієнту переносу α на кількість перенесених у лімітуючій стадії зарядів z , критерій Семерано X_s) дають підстави стверджувати (таблиці) про гальмування стадії переносу заряду, ускладненої хімічною реакцією дисоціації комплексів і адсорбційними явищами.

Таблиця

Діагностичні критерії катодних реакцій

Склад розчину, моль/дм ³	x_L	p_i	αz	X_s
KCl 1M; Pd ²⁺ 0,001 M; P ₂ O ₇ ⁴⁻	1,0	-1,0	0,46* 0,95**	0,27* 0,72**
Na ₂ SO ₄ 1M; Co ²⁺	—	1	1,0	0,36
Na ₂ SO ₄ 1M; Co ²⁺ 0,005 M; Cit ³⁻	1	0	0,62	0,47
Na ₂ SO ₄ 1M; Co ²⁺ 0,005 M; Cit ³⁻ 0,02 M; WO ₄ ²⁻	0,86	0,5	0,42	0,34
Na ₂ SO ₄ 1M; Ni ²⁺	—	1	0,9	0,58
Na ₂ SO ₄ 1M; Ni ²⁺ 0,005 M; WO ₄ ²⁻	0,4	0,35	0,59	0,49
Na ₂ SO ₄ 1M; Ni ²⁺ 0,005 M; WO ₄ ²⁻ 0,005 M; Cit ³⁻	1,7	0	0,54	0,25

* перша хвиля, ** друга хвиля

На підставі отриманих даних процес сплавоутворення можна надати схемою (рис. 1), яка включає вищеперелічені реакції та іонні перетворення у об'ємі розчину.

Механізм відновлення вольфраматів з утворенням сплаву, на наш погляд, відрізняється від процесів електрохімічного розряду металів з гідратованих або комплексних іонів, навіть, полілігандних та змішаних систем. Основними ознаками цієї відмінності є наступні. Вольфрамати безпосередньо не відновлюються з водних розчинів до металу, а утворюють лише сполуки проміжного ступеня окиснення, тоді як гідратовані катіони безпосередньо розряджаються на поверхні підкладки, а комплексні можуть попередньо дисоціювати з вивільненням лігандів, особливо негативно заряджених. В той же

час, вольфрамати, як і інші оксоаніони, які можна вважати різновидом комплексних систем з лігандом $[O^{2-}]$, не здатні до процесів попередньої дисоціації. Навпаки, форма існування оксометалатів і, зокрема, вольфраматів у розчині залежить від кислотності середовища через схильність до конденсації та дезоксигенації. Вольфрам в оксоаніоні має максимальний ступінь окиснення (+ 6), тому брутто процес його відновлення потребує переносу 6 електронів та суттєво, як термодинамічно, так і кінетично, залежить від рН середовища, хоча і приводить до його залуження. Як відомо, відновлення вольфраматів до металу з водних розчинів практично не відбувається через конкурентне виділення водню. Але з металами родини феруму вольфрам співосаджується у сплави, до складу яких тугоплавкий компонент входить у повністю відновленому стані [8, 9]. Хоча оксовольфрамати є прикладом оксигеновмісних лігандів, які можуть залучатися до внутрішньої сфери комплексів, пояснити роль вищезгаданих металів тільки комплексоутворенням неможливо, оскільки схильність до формування координаційних сполук виявляють не тільки метали родини феруму, які, до речі не є найбільш потужними комплексоутворювачами.

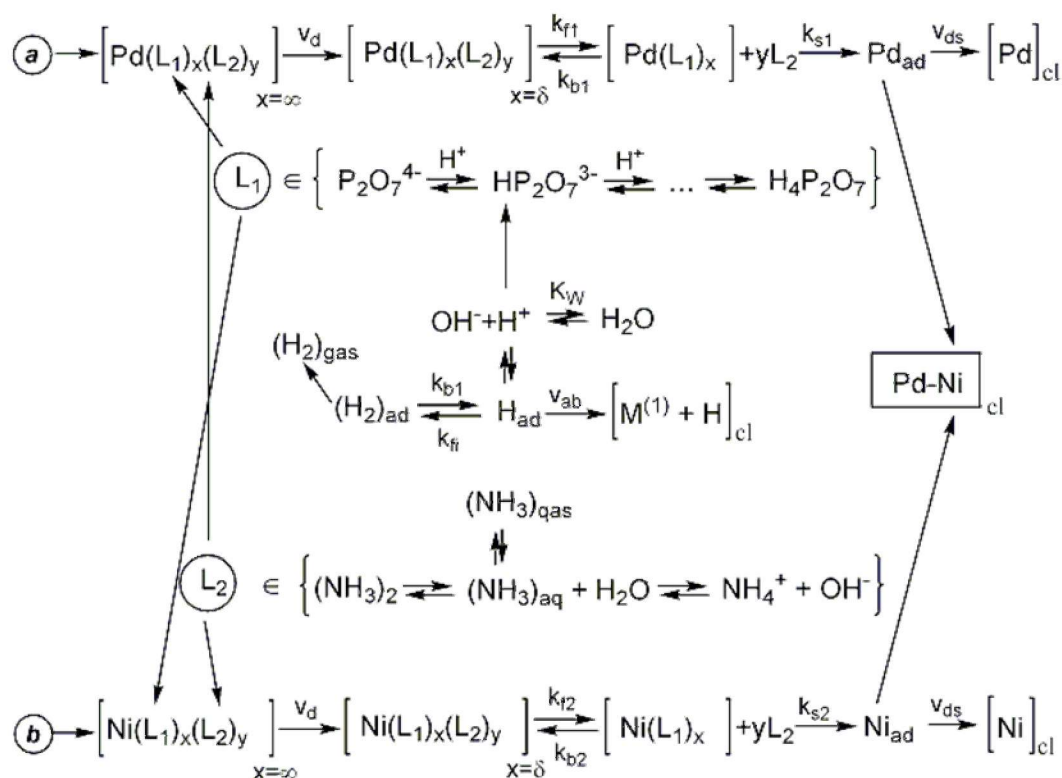


Рис. 1. Загальна схема відновлення паладію і нікелю та їх співосадження у сплав з полілігандних електролітів

Аналіз діагностичних критеріїв катодних реакцій за участю іонів Co^{2+} , Ni^{2+} , цитратів (Cit^{3-}) і вольфраматів (табл.), а також залежностей функції струму від швидкості сканування потенціалу свідчать, по-перше, про тотожність механізмів утворення сплавів $\text{Co} - \text{W}$ і $\text{Ni} - \text{W}$, а, по-друге, про неможливість повного відновлення вольфрамату без участі цитратів. Крім того, гальмування стадії переносу заряду ускладнюється наступною хімічною реакцією, що, з урахуванням існуючих поглядів на механізм утворення сплавів вольфраму з металами родини феруму [8 – 11], дозволяє запропонувати загальну схему взаємообумовленого процесу (рис. 2). Ця схема включає хімічну реакцію відновлення проміжних оксидів вольфраму адсорбованими атомами водню, рекомбінація яких гальмується на металах родини феруму при високих струмах поляризації. На підставі встановленого механізму процесів було відпрацьовано склади електролітів та режими електросинтезу, які дозволили отримати покриття сплавами широкого концентраційного спектру.

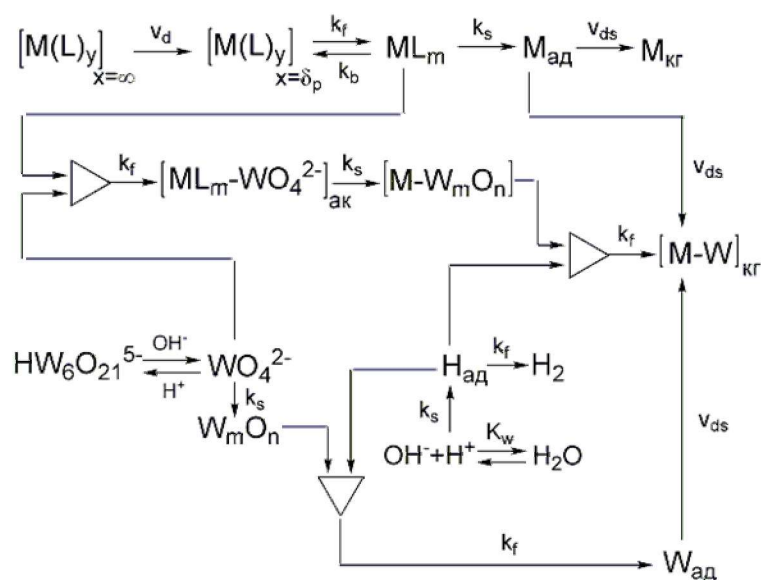


Рис. 2. Загальна схема співосадження вольфраму в сплав з металами родини феруму

Результати досліджень корозійно-електрохімічної поведінки сплавів вказують, що підвищення вмісту вольфраму веде до зростання корозійної стійкості покриття (рис. 3 а, б) за рахунок переходу до пасивного стану, особливо у кислому середовищі. Корозійна стійкість сплаву $\text{Ni} - \text{Pd}$ практично лінійно знижується із зростанням вмісту нікелю (рис. 3 в), оскільки змінюється термодинамічна стабільність матеріалу порівняно з чистим паладієм. Густина струму обміну водню на сплавах $\text{Co} - \text{W}$ і $\text{Ni} - \text{W}$ (рис. 3 а, б) суттєво перевищує показники сплавоутворюючих елементів, досягая максимуму

при $\omega(W) = 20 \dots 40$ % мас., що збігається з результатами прогнозування каталітичних властивостей [5, 6] та дозволяє віднести сплави до синергетичних. Каталітична активність покриттів Ni – Pd лінійно знижується при підвищенні вмісту нікелю, але залишається досить високою в межах $\omega(Ni) = 5 \dots 35$ % (рис.3 в), що відбиває адитивність властивостей.

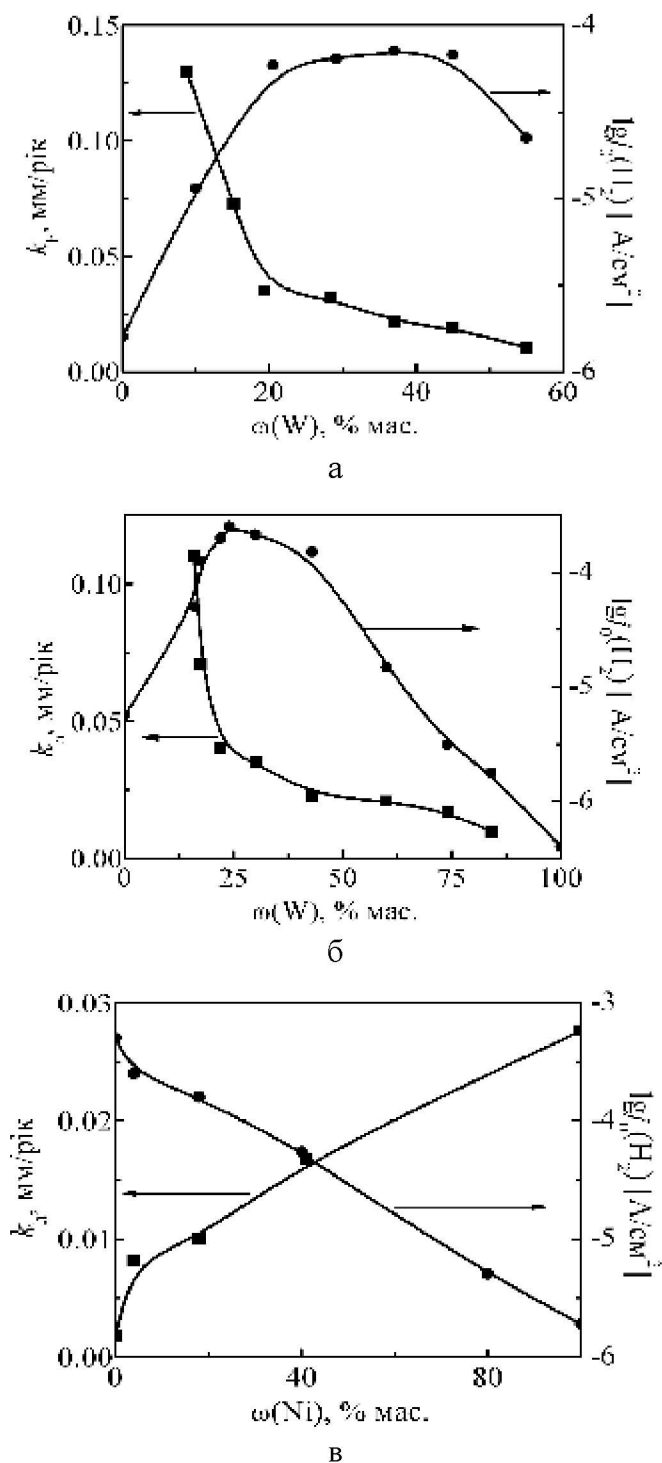


Рис. 3. Вплив складу сплавів Co-W (а), Ni-W (б) і Pd-Ni (в) на каталітичну активність і корозійну стійкість

Висновки. Результати системних досліджень сплавоутворення у системах Co – W, Ni – W і Ni – Pd дозволили встановити головні закономірності формування каталітично активних матеріалів з адитивними і синергетичними властивостями. Корозійна стійкість сплавів Co-W симбатно залежить від вмісту тугоплавкого металу, але при $\omega(W) \geq 40\%$ залишається стабільною, а каталітична активність сплаву перевищує властивості сплавоутворюючих компонентів. Сплави Ni-Pd з вмістом никелю до 35 % за корозійною стійкістю і каталітичною активністю практично не поступаються паладію.

Список літератури: 1. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. – К.: Наук. думка, 1996. – 206 с. 2. Коровин Н.В. // Электрохимия. – М.: Наука, – 1991. – Т. 27, № 7. – С. 1629 – 1634. 3. Коровин Н.В., Касаткин Э.В. // Электрохимия. – М.: Наука, 1993. – Т. 29, № 4. – С. 448 – 460. 4. Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В., Ненастина Т.А. // Вопросы химии и хим. технологии. – Днепропетровск: Украинский государственный химико-технологический университет, 2006. – № 3. – С. 123 – 127. 5. Сахненко Н.Д., Ладыгин О.С., Артеменко В.М., Ведь М.В. // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2003. – № 13. – С. 17 – 22. 6. Ведь М. // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 4. – С. 60 – 65. 7. Nenastina T., Bairachnaya T., Ved M., Shtefan V., Sakhnenko N. // Functional materials. – НТК «Інститут монокристалів» НАН України, 2007. – V. 14, № 3. – С. 395 – 400. 8. Zech N., Podlaha E.J., Landolt D. // J. Electrochem. Soc. – 1999. – V. 146. – P. 2886 – 2891. 9. Васько А.Т. Ковач С.В. Электрохимия тугоплавких металлов. – К.: Техніка, 1983. – 159 с. 10. Marlot A., Kern P., Landolt D. // Electrochimica Acta. – 2002. – V. 48, № 1. – P. 29 – 36. 11. Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. // Electrochimica Acta. – 2000. – V. 45, № 20. – P. 3389 – 3396.

Надійшло до редколегії 09.04.08